

ISSN 1561-8323 (Print)

ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 549.456.1:661.846.22:546.131

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-370-376>

Поступило в редакцию 05.12.2018

Received 05.12.2018

Л. В. Дихтиевская, О. Н. Лабкович, член-корреспондент В. В. Шевчук*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

ПОЛУЧЕНИЕ БИШОФИТА ОСОБОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОГИДРОЛИЗНЫХ ОКСИДА МАГНИЯ И СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Показана принципиальная возможность получения бишофита особой степени чистоты путем перевода очищенных от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона бишофитовых щелоков в нерастворимую форму (оксид магния, основные соли магния) методом их термогидролиза, с отмывкой водорастворимых примесей и синтеза бишофита из очищенного термогидролизного продукта и соляной кислоты.

Ключевые слова: бишофит, термогидролиз, оксид магния, соляная кислота, выпарка, кристаллизация

Для цитирования: Дихтиевская, Л. В. Получение бишофита особой степени чистоты на основе термогидролизных оксида магния и соляной кислоты / Л. В. Дихтиевская, О. Н. Лабкович, В. В. Шевчук // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2019. – Т. 63, № 3. – С. 370–376. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-370-376>

Ludmila V. Dikhtievskaya, Olga N. Labkovich, Corresponding Member Vyacheslav V. Shevchuk*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus*

OBTAINING HIGH-PURITY BISHOPHITE BASED ON THERMOHYDROLYSIS MAGNESIUM OXIDE AND HYDROCHLORIC ACID

Abstract. It is shown that in principle, it is possible to obtain bischofite of high purity by converting bischofite lyes purified from heavy metals, iron and sulfate ions into an insoluble form (magnesium oxide, basic magnesium salts) using their hydrohydrolysis method, washing water-soluble impurities and synthesizing bischofite from a purified thermohydrolysis product and salt acid.

Keywords: bischofite, thermohydrolysis, magnesium oxide, hydrochloric acid, evaporation, crystallization

For citation: Dikhtievskaya L. V., Labkovich O. N., Shevchuk V. V. Obtaining high-purity bishophite based on thermohydrolysis magnesium oxide and hydrochloric acid. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2019, vol. 63, no. 3, pp. 370–376 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2019-63-3-370-376>

Введение. Бишофитовые растворы образуются в качестве побочных продуктов в процессе переработки калийсодержащих полиминеральных руд. Они содержат хлорид магния в большом количестве, а также хлориды натрия и калия, сульфат магния, сульфат кальция, примеси железа и других тяжелых металлов. Бишофит широко используется в медицине, косметологии, пищевой промышленности и других отраслях, но для его употребления необходимым условием является химическая чистота.

В лабораторной практике и химической промышленности самым распространенным и простым методом очистки растворов от нежелательных примесей является перевод примесей в нерастворимую форму с отделением осадка от основного раствора. Таким способом очищают растворы от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона¹. Очистка от ионов натрия и калия, которые практически не образуют нерастворимых солей, представляет значительные трудности.

© Дихтиевская Л. В., Лабкович О. Н., Шевчук В. В., 2019

¹ Способ очистки водных растворов хлоридов металлов от сульфат-ионов: пат. 2334678 РФ, МПК C01B3/16, C01F11/46 / А. М. Митрохин, Е. П. Гордон, С. А. Сергеев, Н. И. Левченко, Н. С. Поддубный, В. Н. Фомина. – Оpubл. 27.09.08; Способ очистки бишофита: пат. 2442593 РФ, МПК C22B1/00, C01F5/00, A61K33/14 / В. И. Петров, А. А. Спасов, А. А. Озеров, Б. Б. Сысуев. – Оpubл. 20.02.12; Способ локальной реагентной очистки отработанных концентрированных растворов от ионов тяжелых металлов, марганца: пат. 2299866 РФ, МПК C02F9/04 / В. Р. Легошина, А. В. Степанов, В. П. Лебедев, С. И. Бушланова, Р. Р. Мухамеджанов. – Оpubл. 27.05.2007.

В нашей работе представлен способ получения бишофита особой степени чистоты, заключающийся в переводе бишофита, предварительно очищенного от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона, в нерастворимую форму (оксид магния и основные соли магния) методом термогидролиза, отмывке из термогидролизного продукта ионов калия, натрия, кальция и синтезе бишофита из термогидролизного продукта и соляной кислоты.

Основная часть. Синтез хлорида магния и бишофита из оксида магния и соляной кислоты проводится в соответствии с химическими реакциями



Для того чтобы увеличить скорость и полноту приведенных реакций, необходимо использовать химически активный оксид магния высокой степени дисперсности. Получение такого продукта возможно методом термического гидролиза. Суть метода заключается в том, что раствор бишофита сначала обезвоживают, а затем разлагают. Процесс разложения описывается реакцией



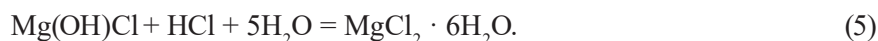
Нагревание гидратов хлорида магния сопровождается гидролизом. Вначале, после частичного обезвоживания MgCl_2 образуется $\text{MgO} \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а затем в интервале температур 300–350 °С интенсивно протекает гидролиз с образованием соляной кислоты и гидроксидхлорида магния MgOHCl , последний разлагается при температуре выше 550 °С на MgO и хлористый водород [1].

В промышленности термогидролиз осуществляется в реакторах кипящего слоя путем распыления раствора бишофита в высокотемпературную среду через пневматические форсунки. При этом степень распыла регулируют гранулометрический состав как обезвоженного хлористого магния, так и термогидролизного оксида магния.

Продуктом термогидролиза является аэрозоль, который состоит из окиси магния (твердая фаза) и продуктов сгорания топлива в смеси с хлоридом водорода (газообразная среда). Окись магния оседает на дно реактора и дополнительно улавливается из аэрозольного потока на стадии пылеулавливания, а горячий обжиговый газ вторично используется для подогрева щелока. В процессе контактирования между потоком газа и каплями распыленного щелока происходит одновременно очистка газа от взвешенных частиц, нагрев и испарение части воды из капелек щелока. Затем газ поступает в абсорбционную колонну, в которой происходит поглощение хлористого водорода водой с образованием чистой соляной кислоты. Концентрацию соляной кислоты регулируют изменением расхода воды и применением нескольких ступеней абсорбции (увеличение числа ступеней сорбции способствует получению более концентрированной кислоты).

Так как нам необходимо получить высокодисперсный химический активный оксид магния, то процесс термогидролиза необходимо проводить в «мягких условиях» при температуре около 550–600 °С. При более высоких температурах получаемый продукт сплавляется, удельная поверхность значительно снижается и падает его химическая активность. Кроме того, при температуре 550–600 °С разложение гидроксидхлорида магния протекает с максимальной скоростью [1].

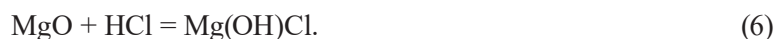
Как видно из реакций (3), термогидролизный оксид магния может содержать примеси основной соли магния $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ в результате неполного гидролиза (при температуре ниже 550 °С и высоком давлении паров хлороводорода), что допускается, так как в конечном итоге приводит к образованию хлорида магния или бишофита. Реакции его взаимодействия с соляной кислотой представлены ниже:



Из уравнений реакций синтеза бишофита (1), (2) видно, что для получения бишофита, содержащего 6 молекул воды, требуется ввести в реакционную смесь 5 молекул воды. С соляной кислотой с концентрацией $C = 36$ мас. % вносится 7,2 молекул воды, что вполне достаточно для получения бишофита. Кроме того, термогидролизный продукт ($MgO + Mg(OH)Cl$) после отмывки водой от растворимых примесей и последующей фильтрации имеет влажность 30–40 %. Таким образом, дополнительного введения воды на проведение реакции не потребуется.

Реакция взаимодействия оксида магния с соляной кислотой экзотермична, поэтому как в лабораторных, так и промышленных условиях может осуществляться без подвода тепла извне. Температура реакционной смеси составляет 80–90 °С.

Расход соляной кислоты рассчитывается исходя из 100 % MgO . Стехиометрическое количество кислоты принимать не рекомендуется, так как ввиду летучести хлороводорода и экзотермичности реакции часть хлороводорода удалится из системы и полученный хлорид магния будет содержать некоторое количество непрореагировавшего оксида магния. Недостаток соляной кислоты недопустим, так как будет происходить неполная нейтрализация оксида кислотой с образованием основной соли:



Кроме того, основная соль $Mg(OH)Cl$ частично растворяется в хлориде магния, образуя твердый раствор [1]. Из вышеизложенного следует, что для синтеза бишофита необходимо использовать 5–10 %-ный избыток кислоты от стехиометрии.

Таким образом, теоретически установлены условия синтеза бишофита особой степени чистоты из оксида магния и соляной кислоты:

- использование предварительно очищенного бишофитового рассола от ионов натрия, калия, кальция, тяжелых металлов, сульфат ионов;

- проведение термогидролиза при температуре не выше 600°;

- использование химически чистой соляной кислоты;

- использование избытка кислоты (5–10 % от стехиометрического количества).

Важным с технологической и экономической точки зрения является то, что для этого синтеза не требуется дополнительного введения воды и подвода тепла.

В лабораторных условиях наработана партия оксида магния, полученная термогидролизом очищенного от тяжелых металлов, железа, а также сульфат-ионов бишофитового щелока. Термогидролиз проводили в муфельной печи (проведение термогидролиза в печи кипящего слоя не представлялось возможным). Рассол бишофита предварительно обезвоживали до состояния, при котором его можно было нанести очень тонким слоем на высокопрочную тугоплавкую плитку (метлахскую). Затем при 600 °С в течение 60 мин выдерживали в муфельной печи для проведения процесса термогидролиза. Далее охлаждали полученный термогидролизный продукт и проводили отмывку от водорастворимых примесей (хлоридов калия, натрия, кальция).

В бишофитовом щелоке, а также термогидролизном продукте, полученном на его основе, как правило, содержание хлорида натрия примерно в 2 раза превышает содержание хлорида калия. Вымыть хлорид калия можно быстрее при использовании горячей воды, в которой растворимость KCl повышается по сравнению с холодной водой. Хлорид кальция хорошо растворяется в холодной воде. Труднее вымыть хлорид натрия, содержание которого в продукте выше и растворимость практически не изменяется с температурой. С этой целью промывки велись небольшими порциями горячей дистиллированной водой в несколько этапов до отрицательной реакции на хлор-ион, а также ионы калия и натрия.

В незначительных количествах при промывке термогидролизного оксида магния горячей водой образуется гидроксид магния $Mg(OH)_2$. Однако этот факт допустим, так как далее в процессе синтеза бишофита он реагирует с соляной кислотой с образованием хлорида магния, а затем бишофита. Состав промывных вод представлен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Состав промывных вод, образующихся при отмывке термогидролизного продукта от водорастворимых примесей (на каждой промывке Ж : Т = 1,5)

Table 1. Composition of the wash water formed during the washing of the thermo-hydrolysis product from water-soluble impurities (in each wash W : T = 1.5)

№ промывки Washing number	Содержание ионов в промывных водах, % Ion content in rinse waters, %		
	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺
1	0,402	0,560	0,060
2	0,114	0,155	0,018
3	0,010	0,014	0,010
4	0,0005	0,0005	0,0002
5	0,0001	0,0002	0,0001
6	0,0001	0,0002	0,0001

Как видно из представленных результатов, при первой промывке удаляется самое большое количество ионов натрия и калия, с каждой новой промывкой содержание ионов в промывных водах снижается и после 5-й промывки процесс завершается. Оптимальный состав отмытого продукта получается при промывке Ж : Т = 6, при котором в нем отсутствуют ионы кальция, сульфат-ионы, остаются следы ионов натрия, калия.

Для того чтобы в конечном бишофите содержание иона калия составило $5 \cdot 10^{-3} \%$, что требует СТП ТУ КОМП 2-448–11 на химический чистый бишофит, в термогидролизном продукте его должно быть не более $2,5 \cdot 10^{-2} \%$. Это же соотношение соблюдается и для иона кальция.

После отмывки термогидролизный продукт отфильтровывали. После фильтрации получали оксид магния с влажностью 30–40 %. Далее очищенный влажный порошок оксида магния обрабатывали соляной кислотой марки х. ч. Обработку вели в герметичном реакционном сосуде с магнитной мешалкой и термометром, куда вносили определенное количество влажного термогидролизного оксида магния, туда же добавляли при постоянном перемешивании соляную кислоту. Если сразу прилить всю кислоту, то наблюдается бурная реакция с выделением тепла и выносом хлороводорода. Поэтому кислоту необходимо приливать небольшими порциями с небольшой скоростью.

Исследование влияния концентрации соляной кислоты на процесс получения бишофита показало, что чем концентрированнее кислота, тем реакция проходит быстрее (табл. 2), хотя на выход бишофита и его качество концентрация кислоты не оказывает влияния. При использовании разбавленной соляной кислоты происходит замедление реакции. Это связано с тем, что часть тепла, выделяемого во время реакции, идет на обогрев воды, приносимой соляной кислотой, и общая температура реакционной смеси снижается.

Т а б л и ц а 2. Влияние концентрации соляной кислоты на время реакции оксида магния и соляной кислоты

Table 2. Influence of hydrochloric acid concentration on the reaction time of magnesium oxide with hydrochloric acid

Концентрация соляной кислоты, % Hydrochloric acid concentration, %	Время реакции, мин Reaction time, min
14	20
18	10
30	3
36	1

Интенсивное взаимодействие компонентов с выделением тепла приводит с течением времени к переводу суспензии в прозрачную жидкость, что говорит о завершении реакции.

Далее раствор бишофита подвергался выпарке и охлаждению с последующей кристаллизацией.

Приемлемая скорость упаривания раствора бишофита соответствует температуре около 100 °С. Учитывая, что бишофит начинает плавиться в своей кристаллизационной воде при температуре около 105 °С [1], упаривание полученного бишофитового раствора проводили при температуре 80–90 °С. Контроль процесса осуществлялся по плотности раствора $\rho = 1350 \text{ кг/м}^3$.

Охлаждение (кристаллизацию) бишофита до температуры не выше 40 °С проводили естественным путем (более длительно) или в кристаллизаторах, охлаждаемых водой.

С соблюдением указанных условий получен бишофит с содержанием ионов Mg – 11,96 %, Na – 0,008 %, K – 0,004 % (табл. 3). Исследования ионного состава полученных продуктов проводились в соответствии с ГОСТ 13685–84 «Соль поваренная пищевая. Методы испытаний». Состав полученного продукта соответствует СТП ТУ КОМП 2-448–11.

Т а б л и ц а 3. Химический анализ бишофитового щелока, продуктов термогидролиза и полученного бишофита

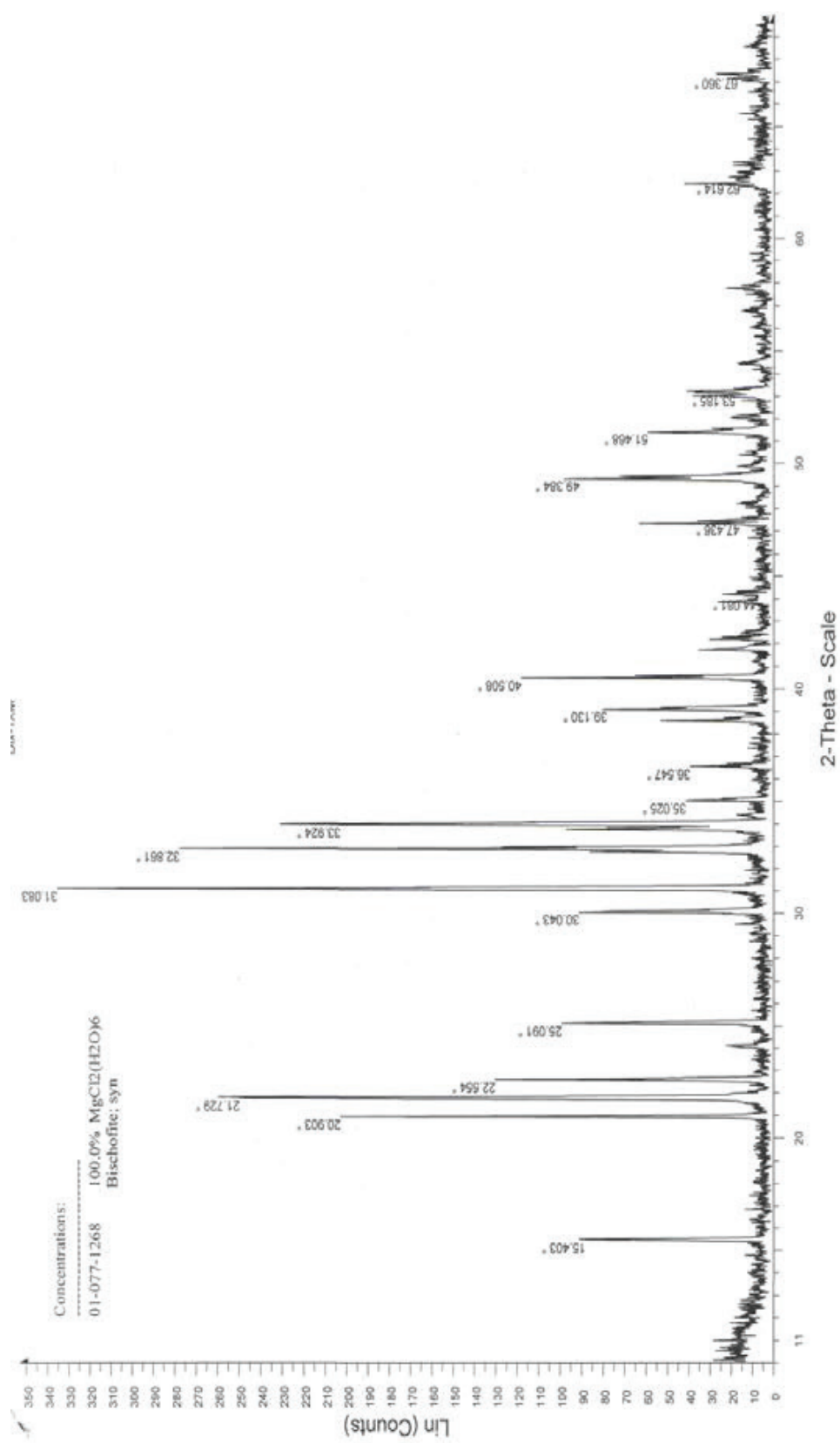
Table 3. Chemical analysis of bischofite lye, thermohydrolysis products and obtained bischofite

Содержание ионов в продукте, % Ion content in product, %						Содержание солей в продукте, % Salt content in product, %					
Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	MgO	NaCl	KCl	CaSO ₄	CaCl ₂	MgCl ₂
<i>Бишофитовый щелок, очищенный от тяжелых металлов, железа и сульфат-иона</i>											
8,01	0,11	0,06	0,12	0,009	24,93	–	0,28	0,11	0,013	0,32	31,38
<i>Термогидролизный продукт, полученный из очищенного бишофитового щелока</i>											
57,20	0,79	0,41	0,86	0,064	3,05	94,87	2,01	0,78	0,09	2,31	–
<i>Термогидролизный продукт, отмытый от водорастворимых солей при Ж : T = 3 и выпаренный при 90 °С</i>											
60,12	0,06	0,03	0,021	0,05	0,12	99,69	0,15	0,06	0,07	–	–
<i>Бишофит, полученный из отмытого от водорастворимых солей при Ж : T = 3 с влажностью 35 % термогидролизного продукта и соляной кислоты</i>											
11,95	0,012	0,006	0,004	0,010	34,88	–	0,03	0,012	0,014	–	46,81
<i>Термогидролизный продукт, отмытый от водорастворимых солей при Ж : T = 6 и выпаренный при 90 °С</i>											
60,21	0,040	0,02	0,00	0,00	0,08	99,84	0,10	0,04	–	–	–
<i>Бишофит, полученный из отмытого от водорастворимых солей при Ж : T = 6 с влажностью 35 % термогидролизного продукта и соляной кислоты</i>											
11,96	0,008	0,004	–	–	34,91	–	0,02	0,008	–	–	46,85

Химический состав чистого бишофита был подтвержден рентгенофазовым анализом, представленным на рисунке.

Заключение. Показана принципиальная возможность получения бишофита особой степени чистоты путем перевода очищенных от тяжелых металлов и железа, а также сульфат-иона бишофитовых щелоков в нерастворимую форму (оксид магния, основные соли магния) методом термогидролиза, с отмывкой водорастворимых примесей и синтеза бишофита из очищенного термогидролизного продукта и соляной кислоты.

В лабораторных условиях изучены и отработаны условия термогидролиза хлормagneйевого раствора, отмывки термогидролизного продукта от водорастворимых примесей (хлориды натрия, калия, кальция) и синтеза бишофита из отмытого термогидролизного продукта и соляной кислоты.



Рентгенограмма синтезированного бисхофита их термогидролизного продукта и соляной кислоты
X-ray diffraction pattern of synthesized bischofite from thermohydrolysis product and hydrochloric acid

Показано, что при соблюдении разработанных условий может быть получен бишофит особой степени чистоты относительно ионов кальция, калия и натрия, пригодный для использования в пищевой промышленности и медицинских целях.

Список использованных источников

1. Фурман, А. А. Неорганические хлориды (химия и технология) / А. А. Фурман. – М., 1980. – 416 с.

References

1. Furman A. A. *Inorganic chlorides (chemistry and technology)*. Moscow, 1980. 416 p. (in Russian).

Информация об авторах

Диктневская Людмила Валентиновна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dixti@yandex.ru.

Лабкович Ольга Николаевна – науч. сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: lab117@tut.by.

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, д-р хим. наук, заведующий отделом. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru.

Information about the authors

Dikhtievskaya Ludmila Valentinovna – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dixti@yandex.ru.

Labkovich Olga Nikolaevna – Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lab117@tut.by.

Shevchuk Vyacheslav Vladimirovich – Corresponding Member, D. Sc. (Chemistry), Head of the Department. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru.